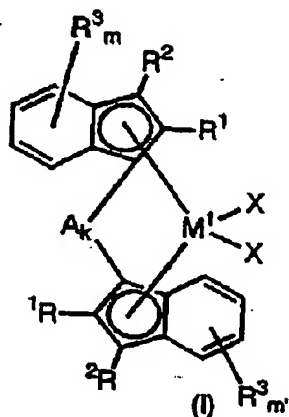
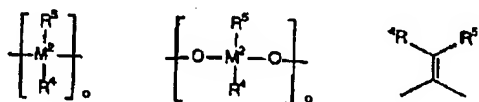


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】式(I)【化1】



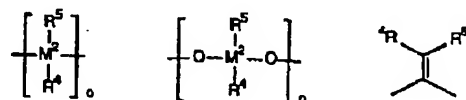
【但し、 $M^1$ が周期表の第4族の遷移金属を表し、 $R^1$ と $R^2$ が、同一または異なっているもよく、各々水素原子、ハロゲン原子または $C_1 \sim C_{20}$ 基を表し、 $R^3$ が、同一または異なっているもよく、各々水素原子、ハロゲン原子または $C_1 \sim C_{40}$ 基を表し、および2個の $R^3$ 基が置換されていてもよい単環系または多環系を形成しているもよく、但し、 $R^1$ 基、 $R^2$ 基、 $R^3$ 基のうち少なくとも1個がカチオン基 $(-DE_1)^+Y^-$ を有しており、 $D$ が周期表第15族または16族の原子を表し、 $E$ が同一または異なっているもよく、各々水素原子または $C_1 \sim C_{20}$ 基を表し、および2個の $E$ 基が置換されていてもよい単環系または多環系を形成しているもよく、 $L$ が、 $D$ が周期表第15族の原子の場合は3を表し、 $D$ が周期表第16族の原子の場合は2を表し、 $Y$ が、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルホナート、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルスルホナート、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールスルホナート、 $C_6 \sim C_{20}$ ハロアリールスルホナート、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールスルホナート、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルカルボキシレート、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルファート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスファート、ヘキサフルオロアンチモナートまたはヘキサフルオロアルセナートを表し、 $m$ が、4以下かつ1以上の整数を表し、 $m'$ が、4以下かつ1以上の整数を表し、 $k$ が0または1を表し、ただし、 $k$ が0のときメタロセンは架橋されておらず、 $k$ が1のときは架橋されており、 $A$ が、式【化2】



または $=BR^4$ 、 $AlR^4$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $=NR^4$ 、 $=PR^4$ 、 $=P(O)R^4$ 、 $o$ -フェニレン、2, 2'-ビフェニレン (但し、 $M^2$ が、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素またはリンを表し、 $o$ が、1、2、3、または4を表し、 $R^4$ および $R^5$ が、

同一または異なっているもよく、各々水素原子、ハロゲンまたは $C_1 \sim C_{20}$ 基を表し、および $R^4$ と $R^5$ が単環系または多環系を形成しているもよい)の架橋基を表す。]

【請求項2】式(I)において、 $M^1$ がチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムを表し、 $R^1$ と $R^2$ が同一または異なっているもよく、各々水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基 (但し、1個以上の同一または異なったハロゲン原子を置換基として有しているもよい)、ハロゲン原子、 $-SiMe_3$ 基または $-OSiMe_3$ を表し、 $R^3$ が、同一または異なっているもよく、各々水素原子、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換されていてもよい $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、ハロゲン原子、 $-SiMe_3$ 基、 $-OSiMe_3$ 基、 $C_1 \sim C_{20}$ 複素環基を表し、但し各基は置換されていてもよく、複素原子という用語は炭素と水素を除いたすべての元素を含み、好ましくは周期表第14族、第15族および第16族の原子を意味し、および2個の $R^3$ 基が置換されていてもよい単環系または多環系を形成しているもよく、但し、 $R^1$ 基、 $R^2$ 基、 $R^3$ 基のうち少なくとも1個がカチオン基 $(-DE_1)^+Y^-$ を有しており、 $D$ が、窒素、リン、酸素または硫黄を表し、 $E$ が、同一または異なっているもよく、各々水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、アルキルアリールシリル基を表し、但し各基は置換されていてもよく、および2個の $E$ 基が置換されていてもよい単環系または多環系を形成しているもよく、 $L$ が、 $D$ が周期表の第15族の原子の場合は3を表し、 $D$ が周期表第16族の原子の場合は2を表し、 $Y$ が、クロリド、ブロミド、ヨージド、トリフラート、メシラート、トシラート、ペンゼンスルホナート、トリフルオロアセタート、メチルスルファート、テトラフルオロボレートまたはヘキサフルオロホスファートを表し、 $m$ が、1または2を表し、 $m'$ が、1または2を表し、 $k$ が、0または1を表し、ただし、 $k$ が0のときメタロセンは架橋されておらず、 $k$ が1のときは架橋されており、 $A$ が、式【化3】



または $=BR^4$ 、 $AlR^4$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $=NR^4$ 、 $=PR^4$ 、 $=P(O)R^4$ 、 $o$ -フェニレン、2, 2'-ビフェニレン (但し、 $M^2$ が、炭素、ケイ素またはゲルマニウムを表し、 $o$ が、1または2を

AN 1999-621184 [54] WPIDS  
DNC C1999-181574  
TI New metallocene complexes, useful in catalyst systems for polymerisation of olefins.  
DC A18 E11 E12  
IN BOHNEN, H; GOERES, M  
PA (AVET) AVENTIS RES & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG; (TARG) TARGOR GMBH  
CYC 23  
PI DE---19813656 A1 19990930 (199954)\* 12p C07F-017-00  
WO---9950274 A1 19991007 (199954) DE C07F-017-00  
RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
W: BR CN JP KR US  
EP---1066303 A1 20010110 (200103) DE C07F-017-00  
R: DE ES FR GB IT NL  
→ JP2002509936 W 20020402 (200225) 33p C07F-017-00  
US---6552210 B1 20030422 (200330) C07F-017-00  
ADT DE---19813656 A1 1998DE-1013656 19980327; WO---9950274 A1 1999WO-EP01732 19990317; EP---1066303 A1 1999EP-0915630 19990317, 1999WO-EP01732 19990317; JP2002509936 W 1999WO-EP01732 19990317, 2000JP-0541177 19990317; US---6552210 B1 1999WO-EP01732 19990317, 2000US-0623654 20000907  
FDT EP---1066303 A1 Based on WO---9950274; JP2002509936 W Based on WO---9950274; US---6552210 B1 Based on WO---9950274  
PRAI 1998DE-1013656 19980327  
IC ICM C07F-017-00  
ICS C08F-004-622; C08F-004-64; C08F-004-642; C08F-010-00  
AB DE 19813656 A UPAB: 19991221  
NOVELTY - Optionally bridged bis-indenyl metallocene compounds with 1-6 substituents on each indenyl unit, in which at least one of these substituents is a cationic group.  
DETAILED DESCRIPTION - Compounds of formula (I) are new.  
M1 = Group 4 transition metal;  
R1, R2 = H, halogen or a 1-20C group;  
R3 = H, halogen, or a 1-40C group, or two R3 groups may form an optionally substituted mono- or poly-cyclic ring system;  
at least one of the groups R1-R3 is a cationic group of formula -(DEL)+ Y-;  
D = Group 15 or 16 element;  
E = H or a 1-20C group, or two E groups may form an optionally substituted ring system;  
L = 3 if D is a Group 15 element or 2 if D is a Group 16 element;  
Y = halogen, 1-10C alkyl- or haloalkyl-sulfonate or alkyl sulfate, 6-20C aryl- or haloaryl-sulfonate, 7-20C alkylaryl-sulfonate, 1-20C haloalkyl carboxylate, tetrafluoroborate, or hexafluoro-phosphate, -arsenate or -antimonate;  
m, m' = 1-4;  
X = H, halogen, OH, 1-10C alkyl, 6-15C aryl, 1-10C alkoxy, 6-15C aryloxy or benzyl;  
k = 0 or 1 (for unbridged or bridged metallocene respectively);  
A = -(M2(R4)(R5))o-, -(O-M2(R4)(R5)-O)o-, greater than C=C(R4)(R5), =BR4, =AlR4, -S-, -SO-, -SO2-, =NR4, =PR4, =P(O)R4, o-phenylene or 2,2'-biphenylene;  
M2 = carbon, silicon, germanium, tin, nitrogen or phosphorus;  
o = 1, 2, 3 or 4; and  
R4, R5 = H, halogen or a 1-20C group, or R4 and R5 together may form a mono- or poly-cyclic ring system.  
An INDEPENDENT CLAIM is also included for a process for the production of polyolefins by polymerisation of olefin(s) in the presence of (I).  
USE - For the production of polyolefins (claimed).  
ADVANTAGE - New metallocenes for use as components of supported catalyst systems for olefin polymerisation, which remain firmly attached

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-509936

(P2002-509936A)

(43) 公表日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード(参考)
C07F 17/00		C07F 17/00	4H050
C08F 4/642		C08F 4/642	4J028
10/00		10/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2000-541177(P2000-541177)  
 (86) (22) 出願日 平成11年3月17日(1999.3.17)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年9月21日(2000.9.21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP99/01732  
 (87) 国際公開番号 WO99/50274  
 (87) 国際公開日 平成11年10月7日(1999.10.7)  
 (31) 優先権主張番号 198 13 656. 0  
 (32) 優先日 平成10年3月27日(1998.3.27)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CN, JP, KR, US

(71) 出願人 パーゼル、ポリプロピレン、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング  
 TARGOR GmbH  
 ドイツ、55116、マインツ、ラインシュトラッセ、4ゲ  
 (72) 発明者 ゲレス、マルクス  
 ドイツ、D-65760、エッシュボルン、イム、プーベンハイム、3  
 (72) 発明者 ボーネン、ハンス  
 ドイツ、D-47441、メルス、グレンツシュトラッセ、146  
 (74) 代理人 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属化合物

(57) 【要約】

特定の置換基を有するメタロセンをオレフィンの重合に用いることができる。新規な化合物は置換基としてカチオン基を有し、オレフィンの重合のための触媒組成物の構成成分として適している。

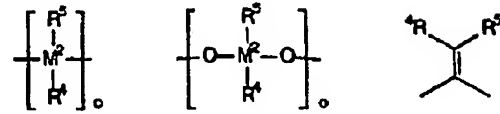
3

表し、 $R^4$ から $R^5$ が、同一または異なっているもよく、各々水素原子、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ ハロアリール基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基、 $C_3 \sim C_{20}$ アルキルシリル基、 $C_3 \sim C_{20}$ アリールシリル基または $C_3 \sim C_{20}$ アルキルアリールシリル基を表し、および $R^4$ と $R^5$ が単環系または多環系を形成していてもよい。)の架橋を表す、請求項1に記載の化合物。【請求項3】式(I)において、 $M^1$ がジルコニウムを表し、 $R^1$ と $R^2$ が同一または異なっているもよく、各々水素原子、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、分枝ペンチル、 $n$ -ヘキシル、分枝ヘキシル、シクロヘキシルまたはベンジルを表し、 $R^3$ が、同一または異なっているもよく、各々水素原子、メチル、エチル、トリフルオロエチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、トリル、キシリル、 $tert$ -ブチルフェニル、エチルフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、メトキシフェニル、フルオロフェニル、ジメチルアミノフェニル、トリメチルアンモニウムフェニルヨード、ジメチルスルホニウムフェニルプロミド、トリエチルホスホニウムフェニルトリフラート、ナフチル、アセナフチル、フェナントレン、アントラセニル、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 複素環基を表し、ここで複素原子という用語は炭素と水素を除いたすべての元素を含み、好ましくは周期表第14族、第15族および第16族の原子を意味し、および2個の $R^3$ 基が置換されていてもよい単環系または多環系を形成していてもよく、但し、 $R^1$ 基、 $R^2$ 基、 $R^3$ 基のうち少なくとも1個がカチオン基 $(-DE_L)^+Y^-$ を有しており、

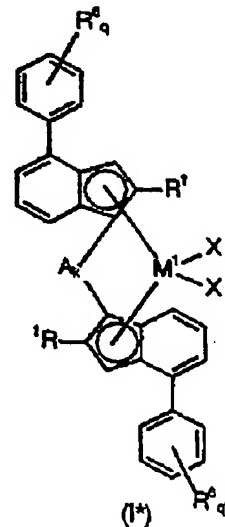
Dが、窒素、リンまたは硫黄を表し、Eが、同一または異なっているもよく、各々水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アリル、ベンジル、メトキシメチル、ベンジルオキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2-トリメチルシリルエトキシメチルまたはトリメチルシリルを表し、Lが、Dが周期表の第15族の原子の場合は3を表し、Dが周期表第16族の原子の場合は2を表し、Yが、クロリド、プロミド、ヨード、トリフラート、メシラート、トシラート、ベンゼンスルホナート、トリフルオロアセタート、メチルスルファート、テトラフルオロボラートまたはヘキサフルオロホスファートを表し、mが、1を表し、m'が、1を表し、kが、0または1を表し、ただし、kが0のときメタロセンは架橋されておらず、kが1のときは架

4

橋されており、Aが、式【化4】



または $=BR^4$ 、 $AlR^4$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $=NR^4$ 、 $=PR^4$ 、 $=P(O)R^4$ 、 $o$ -フェニレン、2, 2'-ビフェニレン(但し、 $M^2$ が、炭素またはケイ素を表し、 $n$ が、1または2を表し、 $R^4$ と $R^5$ が、同一または異なっているもよく、各々水素原子、ハロゲン、メチル、フェニル、ナフチル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、 $tert$ -ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジフェニルシリルまたはジフェニル- $tert$ -ブチルシリルを表し、および $R^4$ と $R^5$ が単環系または多環系を形成していてもよい。)の架橋基を表す、請求項1に記載の化合物。【請求項4】式(I)において、Aが、ジメチルシランジイル、ジメチルゲルマンジイル、エチリデン、メチルエチリデン、1, 1-ジメチルエチリデン、1, 2-ジメチルエチリデン、テトラメチルエチリデン、イソプロピリデン、フェニルメチルメチリデンまたはジフェニルメチリデンを表す、請求項1に記載の化合物。【請求項5】メタロセンが式(I\*)【化5】



[但し、 $M^1$ 、A、 $R^1$ 、 $k$ 、およびXが、式(I)と同義であり、 $R^6$ が、同一でも異なっているもよく、各々水素原子、置換されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換されていてもよい $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、ハロゲン、 $OR^4$ 基、 $SiR^4_3$ 基、 $NR^4_2$ 基、 $SR^4$ 基を表し、および $R^4$ と $R^6$ が各々または共に、置換されていてもよい単環系または多環系を形成していてもよく、但し $R^4$ が式(I)と同義であり、および $R^6$ 基のすくなくとも1個はカチオン基 $(-DE_L)^+Y^-$ を有しており、但

し、D、E、L、およびYが式(I)と同義であり、qが、5以下かつ1以上の整数を表し、q'が、5以下かつ1以上の整数を表す。]で表される、請求項1に記載の化合物。【請求項6】式(I\*)において、R<sup>6</sup>が、同一または異なっているよく、各々水素原子、メチル、エチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニルを表し、および少なくとも1個のR<sup>6</sup>基がカチオン基(-DE<sub>1</sub>)<sup>+</sup>Y<sup>-</sup>を有しており、但し、D、E、L、およびYが式(I)と同義であり、qが、1または2を表し、q'が、1または2を表す、請求項5に記載の化合物。【請求項7】式(I)が以下の化合物を表す、請求項1に記載の化合物。ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロチタニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロハフニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3', 5'-ビス(トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムテトラヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムナフチル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジトシラート、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジトリフラート、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムビステトラフルオロボラート、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-N-メチル-N-ピロリジノフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロチタニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチル(メトキシメチル)アンモニウム

フェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチル(2'-メトキシエトキシメチル)アンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチル(ベンジルオキシメチル)アンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチル(2'-トリメチルシリルエトキシメチル)アンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチルベンジルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチルアリルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリエチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(4'-ジメチル(2'-トリメチルシリルエトキシメチル)アンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロハフニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(4'-ジメチルベンジルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(4'-ジメチルアリルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-n-ブチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4-(4'-トリエチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス(2-イソブチル-4-(4'-トリエチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジトリフラート、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(4'-トリエチルホスホニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジヨーゾド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-ジメチルスルホニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(4'-ジメチルスルホニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3'-ジメチルスルホニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2'-ジメチルスルホニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジ

ルビス (2-メチル-4-(3', 5'-ビス (ジメチルスルホニウム) フェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジベンジルスルホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-メチル (メトキシメチル) スルホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジアリルスルホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(3'-ジフェニルエチルホスホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジヨージド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(3'-トリメチルホスホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジトリフラート、メチルフェニルシランジイルビス (2-イソブチル-4-(4'-トリエチルアンモニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジトリフラート、1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4-(3'-ジメチルアンモニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド、1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジメチルスルホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド、1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4-(3'-ジフェニルエチルホスホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジヨージド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-5-トリメチルアンモニウムインデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-5-トリメチルホスホニウムインデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4-ジメチルベンジルアンモニウムインデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド、1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4-フェニル-5-ジメチルベンジルアンモニウムインデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-フェニル-6-トリメチルアンモニウムインデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-5-ジメチルスルホニウムインデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-(2'-トリメチルアンモニウムエチル) フェニルインデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-(3'-ジメチルスルホニウムプロピル) フェニルインデニル) ジクロロジルコニウムジヨージド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(3'-(2'-トリメチルアンモニウムエチル) フェニルインデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(2'-トリメチルアンモニウムエチ

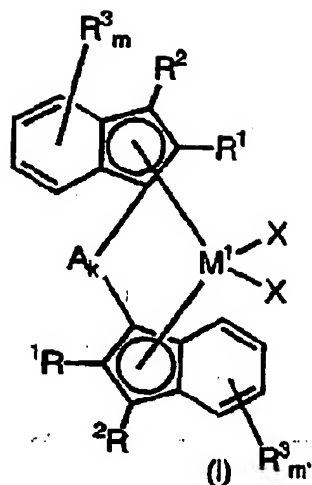
ル) インデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-(2'-トリメチルアンモニウムエチル) インデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス (2-(2'-トリメチルアンモニウムエチル)-4-フェニルインデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス (2-(2'-ジメチルスルホニウムエチル)-4, 6-ジメチルインデニル) ジクロロジルコニウムジヨージド。【請求項8】1種以上のオレフィン

を、請求項1から5のいずれか1項に記載された式 (I) の化合物の存在下で重合してポリオレフィンを製造する方法。【請求項9】請求項1から5のいずれか1項に記載された式 (I) の化合物の、ポリオレフィンの製造のための使用。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は特定の置換基を有するメタロセンに関し、これらの製造方法とオレフィンの重合における使用に関する。【0002】 メタロセンタイプの遷移金属成分と、アルミノキサン、ルイス酸またはイオン性化合物などの助触媒成分を含む、可溶性均一系触媒組成物によって、ポリオレフィンを製造する方法は公知である。これらの触媒は高い活性を有し、狭い分子量分布を持つ重合体および共重合体を与える。【0003】 可溶性均一系の触媒組成物を重合工程で用いると、重合体が固体として形成される場合、厚い沈殿物が反応器の壁やスターラーに形成される。これらの沈殿物は、メタロセンおよび/または助触媒が懸濁液中に溶解した形で存在する場合はいつでも、重合体の粒子の凝集によって形成される。反応器システムのこのような沈殿物は、定期的に除去しなければならない。それらはすぐに相当な厚さとなって、高い抵抗となり、冷却媒体との熱交換を妨げるからである。このような均一系触媒組成物は液体モノマーや気相を用いる現在の重合工程で工業的に使用することはできない。【0004】 反応器中に生じる沈殿物の生成を回避するため、メタロセンおよび/または助触媒として作用するアルミニウム化合物を無機担体材料に固定する担持触媒組成物が提案されている。【0005】 EP-A-0576970 A1は、メタロセンおよび対応する担持触媒組成物を開示している。しかし、担持触媒組成物を工業的に使用した場合にしばしばおこる問題は、担体材料からのメタロセン成分の浸出であり、その結果、例えば、反応器中望まない沈殿物が生じる。【0006】 本発明の目的は、担体に固定することができ、工業的な重合反応の条件下で担体から浸出しない新規なメタロセンを見出すことにある。【0007】 本発明者らは、この目的が、置換基としてカチオン基を含む、特定の置換基を有するメタロセンによって達成されることを見出した。

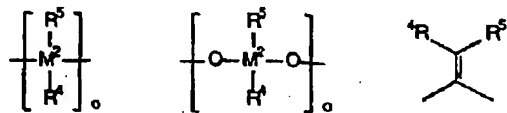
【0008】 本発明は、式 (I) のメタロセンを提供する。【0009】 【化6】



〔但し、 $M'$ が、周期表の第4族の遷移金属、例えばチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウム、好ましくはジルコニウムを表し、 $R^1$ および $R^2$ が、同一または異なっているいてもよく、各々水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 基、好ましくは、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、但し、各基が1以上の同一または異なっているいてもよいハロゲン原子を置換基として有しているてもよく、ハロゲン原子、 $-SiMe_3$ 基または $OSiMe_3$ を表し； $R^1$ および $R^2$ が、特に好ましくは水素原子、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、分枝ペンチル、 $n$ -ヘキシル、分枝ヘキシル、シクロヘキシルまたはベンジルを表し、 $R^3$ 基が、同一または異なっているいてもよく、各々水素原子または $C_1 \sim C_{40}$ 基を表し、好ましくは、置換されているてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を表し、特にメチル、エチル、トリフルオロエチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、シクロプロピル、シクロペンチル、置換されているてもよい $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、特にフェニル、トルイル、キシリル、 $tert$ -ブチルフェニル、エチルフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、メトキシフェニル、フルオロフェニル、ジメチルアミノフェニル、トリメチルアンモニウムフェニルヨージド、ジメチルスルホニウムフェニルブロミド、トリエチルホスホニウムフェニルトリフラート、ナフチル、アセナフチル、フェナントレンまたはアントラセニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、ハロゲン原子、 $SiMe_3$ 基、 $OSiMe_3$ 基、置換されているてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 複素環基を表し、但し、複素原子という用語は炭素原子と水素原子を除いたすべての元素を含み、特に周期表の第14族、第15族または第16族の原子

を意味し、および2個の $R^3$ 基が、置換されているてもよい単環系または多環系を形成していてもよく、但し、 $R^1$ 基、 $R^2$ 基、 $R^3$ 基のうち少なくとも1個がカチオン基( $-DE$ ) $^+Y^-$ を有しており、 $D$ が、周期表第15族または第16族の原子を表し、好ましくは窒素、リン、酸素または硫黄を表し、 $E$ が、同一または異なっているてもよく、各々水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ 基、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、または $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、アルキルアリールシリル基を表し、但し各々は置換されているてもよく、および2個の $E$ 基が置換されているてもよい単環系または多環系を形成していてもよく、 $E$ が特に水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アリル、ベンジル、メトキシメチル、ベンジロキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2-トリメチルシリルエトキシメチル、トリメチルシリルを表し、【0010】 $L$ が、 $D$ が周期表の第15族の原子の場合は3を表し、 $D$ が周期表第16族の原子の場合は2を表し、 $Y$ が、ハライド、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルホナート、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロアルキルスルホナート、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールスルホナート、 $C_6 \sim C_{20}$ ハロアルキルスルホナート、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールスルホナート、 $C_1 \sim C_{20}$ ハロアルキルカルボキシレート、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルスルファート、テトラフルオロボラート、ヘキサフルオロホスファート、ヘキサフルオロアンチモナート、ヘキサフルオロアルセナートを表し、好ましくは $Y$ が、クロリド、ブロミド、ヨージド、トリフラート、メシレート、トシレートベンゼンスルホナート、トリフルオロアセタート、メチルスルファート、テトラフルオロボラートまたはヘキサフルオロホスファートを表し、 $m$ が、4以下かつ1以上の整数、好ましくは1または2、特に好ましくは1を表し、 $m'$ が、4以下かつ1以上の整数、好ましくは1または2、特に好ましくは1を表し、 $k$ が、0または1を表し、ただし、 $k$ が0のときメタロセンは架橋されておらず、 $k$ が1のときは架橋されており、 $A$ が、以下の種類【0011】【化7】

40



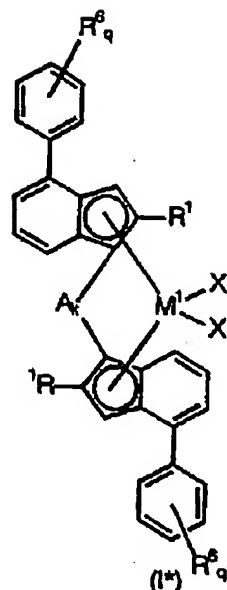
または $=BR^4$ 、 $AlR^4$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $=NR^4$ 、 $=PR^4$ 、 $=P(O)R^4$ 、 $o$ -フェニレン、2, 2'-ビフェニレン、(但し、【0012】

$M^2$ が、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素またはリン、好ましくは炭素、ケイ素またはゲルマニウム、特に炭素またはケイ素を表し、 $o$ が、1、2、3、または4、好ましくは1または2を表し、 $R^4$ お

50

よび $R^5$ が、同一または異なっているとしてもよく、各々水素原子、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ 基、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、特にメチル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール、特にフェニルまたはナフチル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシ、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ ハロアリール、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル、 $C_3 \sim C_{20}$ アルキルシリル、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、 $C_3 \sim C_{20}$ アリールシリル、特にトリフェニルシリル、または $C_3 \sim C_{20}$ アルキルアリールシリル、特にジメチルフェニルシリル、ジフェニルシリルまたはジフェニル-tert-ブチルシリル、および $R^4$ と $R^5$ が単環系または多環系を形成していてもよい。)の架橋を表し、好ましくはAが、ジメチルシランジイル、ジメチルゲルマンジイル、エチリデン、メチルエチリデン、1, 1-ジメチルエチリデン、1, 2-ジメチルエチリデン、テトラメチルエチリデン、イソプロピリデン、フェニルメチルメチリデン、ジフェニルメチリデン、特に好ましくは、ジメチルシランジイルまたはエチリデンを表し、X基は、同一でも異なっているとしてもよく、各々水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素またはヨウ素)、水酸基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール基(例えばフェニル、ナフチル)、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、tert-ブトキシ、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールオキシ基、ベンジル基、好ましくは塩素原子、フッ素原子、メチル基、ベンジル基、特に好ましくは塩素原子またはメチル基を表す。)特に好ましい式(I)の新規なメタロセンは式(I\*)で表される。【0013】

【化8】

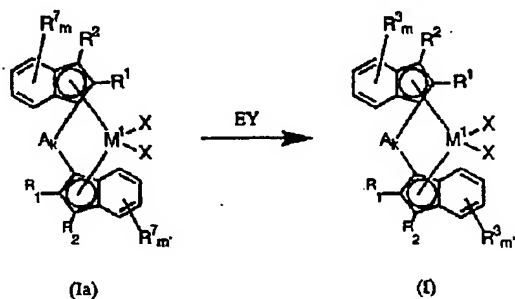


- [但し、 $M^1$ 、A、 $R^1$ 、kおよびXは式(I)と同義であり、および $R^6$ は、同一でも異なっているとしてもよく、各々水素原子または $C_1 \sim C_{40}$ 基、好ましくは置換されていてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、特にメチル、エチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、置換されていてもよい $C_6 \sim C_{14}$ アリール基(例えばフェニル)、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、ハロゲン、または $OR^4$ 基、 $SiR^4_3$ 基、 $NR^4_2$ 基、 $SR^4$ 基を表し、および $R^4$ と $R^6$ は各々または共に置換されていてもよい単環系または多環系を形成してもよく、但し $R^4$ は式(I)と同義であり、少なくとも1個の $R^6$ がカチオン基( $-DE_L$ ) $^+Y^-$ を含むかまたは表し、D、E、L、およびYは式(I)と同義であり、qが5以下1以上の整数を表し、特に1または2を表し、特に好ましくは1を表し、q'が5以下1以上の整数を表し、特に1または2を表し、特に好ましくは1を表す。】【0014】式(I)の新規なメタロセンを説明するが、限定的ではない例を以下に示す。
- 40 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジオージド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロチタニウムジオージド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロハフニウムジオージド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3'-トリメチルアンモニウムフェニル)インデニル)ジクロロジルコニウムジオージド、
- 50 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2'-





コニウムジオージド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-5-トリメチルアンモニウムインデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-5-トリメチルホスホニウムインデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-ジメチルベンジルアンモニウムインデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4-フェニル-5-ジメチルベンジルアンモニウムインデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-6-トリメチルアンモニウムインデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-5-ジメチルスルホニウムインデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-(2'-トリメチルアンモニウムエチル)フェニルインデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-(3'-ジメチルスルホニウムプロピル)フェニルインデニル)ジクロロジルコニウムジオージド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(3'-(2'-トリメチルアンモニウムエチル)フェニルインデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(2'-トリメチルアンモニウムエチル)インデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-(2'-トリメチルアンモニウムエチル)インデニル)ジクロロジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-(2'-トリメチルアンモニウムエチル)-4-フェニルインデニル)ジクロロジルコニウムジプロミド、ジメチルシランジイルビス(2-(2'-ジメチルスルホニウムエチル)-4,6-ジメチルインデニル)ジクロロジルコニウムジオージド。【0015】本発明はさらに式(I)のメタロセンを製造する方法に関する。本発明の方法は、式(Ia)のメタロセンを、試薬EYと反応させ、式(I)のメタロセンを得るという方法である。【0016】【化9】



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A, M<sup>1</sup>, X, E, Y, k, m および m' は式(I)と同義であり、R<sup>7</sup>は同一または異なっているが、各々水素原子またはC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>基、好ましくは置換されていてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル基(特にメ

チル、エチル、トリフルオロエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、置換されていてもよいC<sub>6</sub>~C<sub>14</sub>アリール基(特にフェニル、トルイル、キシリル、tert-ブチルフェニル、エチルフェニル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、メトキシフェニル、フルオロフェニル、ジメチルアミノフェニル、メチルチオフェニル、ジエチルホスフィノフェニル、ナフチル、アセナフチル、フェナントレン、アントラセニル)、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルケニル基、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>アルキニル基、C<sub>7</sub>~C<sub>20</sub>アルキルアリール基、ハロゲン原子、SiMe<sub>3</sub>基、OSiMe<sub>3</sub>基、置換されていてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>複素環基を表し、但し複素原子という語は炭素と水素を除いたすべての元素を含み、好ましくは、周期表第14族、第15族および第16族の原子を意味し、2個のR<sup>7</sup>が、置換されていてもよい単環系または多環系を形成していてもよい。【0017】式(Ia)のメタロセンは、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup>のうち少なくとも1個にDE<sub>L-1</sub>基を有しており、但し、Dは周期表第15族または第16族原子を表し、特に、窒素、リン、酸素、または硫黄を表し、およびEとLは式(I)と同義である。【0018】式(Ia)のメタロセンの製造は、文献によって知られた方法で行われる(たとえば、EP-A-0576970; Chem. Lett., 1991, 11, p2047以下、Journal of Organometallic Chem., 288(1985) 63-67 およびそこで引用された文献)。【0019】試薬EYは、E基に変換することのできる化合物であり、EとYは式(I)と同義である。試薬EYの例を以下に示すが、限定されない。【0020】ヨウ化メチル、臭化メチル、塩化メチル、メチルトリフラート、メチルトリフルオロアセタート、メチルメタンスルホナート、メチルp-トルエンスルホナート、ジメチルスルファート、トリメチルオキソニウムテトラフルオロボラート、トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスファート、ヨウ化エチル、臭化エチル、塩化エチル、トリエチルオキソニウムテトラフルオロボラート、トリエチルオキソニウムヘキサフルオロホスファート、ヨウ化プロピル、臭化プロピル、プロピルトリフラート、臭化ブチル、ヨウ化ブチル、塩化ブチル、臭化ペンチル、臭化オクチル、ベンジルクロリド、ベンジルプロミド、ベンジルトリフラート、臭化アリル、塩化アリル、p-メトキシベンジルクロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルプロミド、トリメチルシリルヨージド、トリメチルシリルトリフラート、tert-ブチルジメチルシリルクロリド、tert-ブチルジメチルシリルトリフラート、トリフェニルシリルクロリド、トリフェニルシリルヨージド、トリフェニルシリルトリフラート、メトキシメチルクロリド(MOM C1)、2-メトキシエトキシメチルクロリド(MEM

C1)、2-トリメチルシリルエトキシメチルクロリド (SEMC1)、ベンジルオキシメチルクロリド (BO MC1)、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、硫酸、過塩素酸、酢酸、塩酸トリエチルアミン、フッ化水素酸トリエチルアミン、テトラフルオロホウ酸ジエチルエーテラート、ヘキサフルオロリン酸。【0021】 本発明の方法は、適当な溶媒の存在下行うことができる。限定されない、適当な溶媒の例は、ハロゲン化されてい

てもよい炭化水素 (例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、デカリン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン)、エーテル (例えばジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、MTBE、THF、DME、アニソール、トリグリム、ジオキサン)、アミド (例えばDMF、ジメチルアセトアミド、NMP)、スルホキシド (例えばDMSO)、ホスホルアミド (例えばヘキサメチルホスホルアミド)、尿素誘導体 (例えばDMPU)、ケトン (例えばアセトン、エチルメチルケトン)、エステル (例えば酢酸エチル)、ニトリル (例えばアセトニトリル) およびこれらの物質の混合物である。【0022】 本発明の方法は一般的に-100から500℃の温度範囲、好ましくは-78から200℃、特に好ましくは0℃から100℃の温度範囲で行われる。【0023】 本発明は、単一相系 (single-phase system) または多相系 (multiphase system) で行うことができる。【0024】 試薬EYのメタロセン (Ia) に対するモル比は、一般に、0.5から100、好ましくは1から10である。【0025】 メタロセン (Ia) または試薬EYの反応混合物中の濃度は、一般に0.001モル/lから8モル/lの範囲、好ましくは0.01から3モル/lの範囲、特に好ましくは0.1モル/lから2モル/lの範囲である。【0026】 式 (Ia) と試薬EYの反応時間は、一般に5分間から1週間の範囲、好ましくは15分間から48時間の範囲である。【0027】 本発明の化合物は特にエチレン、プロピレン、ノルボルナジエンを基礎とするオレフィンの重合、および官能基を有するオレフィンの重合の触媒系の構成成分として特に適しており、単独重合体および共重合体のどちらも得られる。【0028】 本発明を以下の限定されない例により説明する。【0029】 一般的情報：有機金属化合物の調製と操作は、空気と水分を避けるためにアルゴン下で行われた (シュレンク法またはグローブボックス)。すべての必要な溶媒は、使用の前にアルゴンを吹込み、モレキュラーシーブで乾燥した。【0030】 実施例1

ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4- (4'-トリメチルアンモニウムフェニル) インデン) ジクロロジルコニウムジオージド (1) 4.5g (0.02モル) の2-メチル-7-ブロモ-1-インダノン、3.63g (0.022モル) の4-N, N-ジメチルアミノフェニルボロン酸および4.66g (0.044モル) の炭酸ナトリウムを80mlの1,2-ジメトキシエタンおよび25mlの水の混合物に加え、得られた混合物を、何度も脱気してアルゴンで飽和した。90mg (0.4ミリモル) の酢酸パラジウムと0.2g (0.8ミリモル) のトリフェニルホスフィンを加え、反応混合物を80℃で3時間攪拌した。100mlの水を加えた後、混合物をジエチルエーテルで抽出し、有機層を合わせ水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去し、中性のアルミニウムオキシド (ジクロロメタン) のカラムで濾過して、5.1gの2-メチル-7- (4'-N, N-ジメチルアミノフェニル) -1-インダノンを得た。<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7.58-7.24 (m, 5H)、6.78 (d, 2H)、3.38 (m, 1H)、3.01 (s, 6H)、2.78-2.65 (m, 2H)、1.28 (d, 2H)

【0031】 760mg (20ミリモル) の水素化ホウ素ナトリウムを0℃で5.0g (0.019モル) の2-メチル-7- (4'-N, N-ジメチルアミノフェニル) -1-インダノンを100ml THF/メタノール (2:1) に溶解した液に加え、混合物を室温 (20℃) で18時間攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、濃塩酸をpHが1になるまで加え、それから2Mの水酸化ナトリウムを用いてpH9に調整し、多数回ジクロロメタンで抽出した。有機層を合わせて水、次いで塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去すると粗2-メチル-7- (4'-N, N-ジメチルアミノフェニル) -1-インダノールが得られた。これを100mlのトルエンに溶解し、3.1g (0.027モル) のトリフルオロ酢酸を加えた後、混合物を100℃で2時間攪拌した。次いで、2Mの水酸化ナトリウム溶液をpHが9となるまで加え、相を分離し、溶媒を除去して4.6gの2-メチル-4- (4'-N, N-ジメチルアミノフェニル) インデンを単離した。<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7.46-7.21 (m, 5H)、6.86-6.81 (m, 2H)、6.72 (s, 1H)、3.36 (s, 2H)、3.05 (s, 6H)、2.15 (s, 3H)

【0032】 10.0g (40.2ミリモル) の2-メチル-4- (4'-N, N-ジメチルアミノフェニル) インデンを100mlのトルエンと5mlのTHFに溶解した溶液を室温で16.7ml (44ミリモル) のブチルリチウムの20%トルエン溶液と混合し80℃で2時間加熱した。懸濁液を次いで0℃まで冷却し、2.76g (21ミリモル) のメチルジクロロシランと混合した。反応混合物を

80℃でさらに1時間加熱し、ついで50mlの水で洗浄した。溶媒を減圧下除去し、残渣を-20℃で、ヘプタンから再結晶した。これにより、7.8gの配位子が無色の結晶として得られた。【0033】 5.0g (9ミリモル) の配位子を70mlのジエチルエーテルに溶解し、室温で6.84ml (18ミリモル) の20%濃度ブチルリチウムトルエン溶液と混合し次いで3時間還流した。溶媒を減圧下除去し、残渣を50mlのヘキサンに溶解し、G3 Schlenk fritで濾過し、50mlのヘキサンで洗浄し、次いで乾燥した (0.1×10<sup>5</sup> mPa, 20℃)。ジリチウム塩を、-78℃で、2.2g (9.5ミリモル) の四塩化ジルコニウムの50ml塩化メチレン懸濁液に加え、攪拌しつつ18時間以上かけて室温まで昇温した。混合物はG3 fritで濾過し、残渣を多数回、総量400mlの塩化メチレンを用いて抽出した。濾液を合わせ、減圧下で大部分の溶媒を除去した。塩化メチレンから析出した結晶を分離した。これにより3.8gのメタロセンをラセミ体とメソ体の1:1の比の混合物として得た。この生成物を塩化メチレンから再度再結晶して、1.4gのラセミ錯体を黄色の結晶として得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.62-7.00 (m, 10H), 6.88-6.76 (m, 6H), 2.95 (s, 12H), 2.42 (s, 6H), 1.18 (s, 6H) 【0034】 1.0g (1.4ミリモル) のジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-N,N-ジメチルアミノフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリドを15mlのトルエンと15mlのTHFの混合物に溶解し、溶液を7.95g (5.6ミリモル) のヨウ化メチルと混合し、45℃で3時間攪拌した。反応混合物は次いで乾燥するまで蒸発し、残渣を少量のトルエンとペンタンで洗浄した。1.29gのジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-トリメチルアンモニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジヨージド (1) を黄橙色固体として得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 7.70-7.05 (m, 10H), 6.89-6.79 (m, 6H), 3.51 (s, 18H), 2.49 (s, 6H), 1.21 (s, 6H) 【0035】 実施例2 ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジメチルスルホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジプロミド [2] ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-メチルチオフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリドを、実施例1と類似した方法で合成した。次いで実施例1と類似した

方法を用いて臭化メチルと反応させ、[2]を得た。【0036】 実施例3 ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(3'-ジフェニルエチルホスホニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジヨージド [3] ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(3'-ジフェニルホスフィノフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリドを、実施例1と類似した方法で合成した。次いで実施例1と類似した方法を用いてヨウ化エチルと反応させ、[3]を得た。【0037】 実施例4 ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジメチルアンモニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド [4] ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジメチルアミノフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリドを、実施例1と類似した方法で合成した。次いで、0℃で2当量のTHF中の塩化水素と反応させて[4]を得た。【0038】 実施例5 ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジメチル (メトキシメチル) アンモニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムジクロリド [5] ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジメチル (メトキシメチル) アンモニウムフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリドを、実施例1と類似した方法で合成した。次いで、実施例1と類似した方法を用いてメトキシメチルクロリド (MOMCl) と反応させ、[5]を得た。【0039】 実施例6 1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4-(3'-ジメチルアンモニウムフェニル) インデニル) ジクロロジルコニウムビストリフルオロアセタート [6] ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(3'-ジメチルアンモニウムフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロリドは、配位子合成において1, 2-ジブromoエタンを用いて、実施例1と類似した方法を用いて合成した。これを次いで0℃で2当量のトリフルオロ酢酸と反応させて、[6]を得た。【0040】 実施例7 ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジメチル (2''-トリメチルシリルエトキシメチル) アンモニウムフェニル) インデニル) ジクロロハフニウムジクロリド [7] ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-ジメチル (2''-トリメチルシリルエトキシメチル) アンモニウムフェニル) インデニル) ハフニウムジクロリドを、錯体の合成の際に四塩化ハフニウムを使用して、実施例1と類似した方法を用いて合成した。これは、次いで実施例1と類似の方法を用いて、2-トリメチルシリルエトキシメチルクロリド (SEMC1) と反応させることにより[7]を得た。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info and Application No. PCT/EP 99/01732	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07F17/00 C08F10/00 C08F4/622	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07F C08F	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Relevant to claim No.
A	EP 0 670 336 A (BASF AG) 6 September 1995 see the whole document
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 17 June 1999	Date of mailing of the international search report 25/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5918 Patentstrasse 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rinkel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/01732

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 670336 A	06-09-1995	DE 4406964 A	07-09-1995
		DE 59500200 D	05-06-1997
		ES 2100752 T	16-06-1997
		JP 8034812 A	06-02-1996
		US 5627246 A	06-05-1997
		ZA 9501725 A	02-09-1996

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H050 AA01 AA03 AB40  
4J028 AA01A AB01A AC01A AC02A  
AC10A AC22A AC28A BA00A  
BA01B BB00A BB01B BC14B  
BC25B EB01 GB01 GB03  
GB04 GB07